

## 咪唑类配体与双过氧钒配合物相互作用的 NMR 研究

于贤勇<sup>1,2</sup> 李国斌<sup>1</sup> 郑柏树<sup>1</sup> 黄昊文<sup>1</sup>易平贵<sup>1,2,\*</sup> 曾云龙<sup>1</sup> 陈忠<sup>2,\*</sup><sup>(1)</sup> 湖南科技大学化学化工学院, 分子构效关系湖南省普通高等学校重点实验室, 湖南 湘潭 411201;<sup>(2)</sup> 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 为探讨咪唑环上取代基团对反应平衡的影响, 在模拟生理条件(0.15 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液)下, 应用多核(<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 和 <sup>51</sup>V)、扩散排序谱(DOSY)以及变温 NMR 等谱学技术研究双过氧钒配合物 NH<sub>4</sub>[OV(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>{2-(2'-Pyridine)-Imidazole}]-4H<sub>2</sub>O(简称为 bpV(Imi-Py))和咪唑类配体(咪唑、2-甲基-咪唑、4-甲基-咪唑和组氨酸)的相互作用, 其从强到弱的顺序为咪唑≈4-甲基-咪唑>2-甲基-咪唑>组氨酸。研究表明, 咪唑环上取代基团空间位阻对反应平衡产生较大影响, 同时竞争配位的结果导致新的 6 配位过氧物种[OV(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>(L 为咪唑类配体)的生成, 当配体为 4-甲基-咪唑和组氨酸时, 生成的则是一对异构体。

**关键词:** 双过氧钒配合物; 咪唑类配体; 相互作用; 核磁共振

**中图分类号:** O641

## NMR Studies on Interactions between Diperoxovanadate and Imidazole-like Ligands

YU Xian-Yong<sup>1,2</sup> LI Guo-Bin<sup>1</sup> ZHENG Bai-Shu<sup>1</sup> HUANG Hao-Wen<sup>1</sup>YI Ping-Gui<sup>1,2,\*</sup> ZENG Yun-Long<sup>1</sup> CHEN Zhong<sup>2,\*</sup>

<sup>(1)</sup>Hunan Province College Key Laboratory of QSAR/QSPR, School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan Province, P. R. China; <sup>(2)</sup>State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

**Abstract:** To understand the substituting effects of imidazole ring on the reaction equilibrium, the interactions between diperoxovanadate complex NH<sub>4</sub>[OV(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>{2-(2'-Pyridine)-Imidazole}]-4H<sub>2</sub>O (abbr. bpV(Imi-Py)) and a series of imidazole-like ligands (imidazole, 2-methyl-imidazole, 4-methyl-imidazole, and histidine) in solution were explored using multinuclear (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>51</sup>V) magnetic resonance, diffusion ordered spectroscopy (DOSY), and variable temperature NMR in 0.15 mol·L<sup>-1</sup> NaCl ionic medium for mimicking the physiological conditions. The experimental results indicated that the activities of bpV(Imi-Py) and organic ligands were as follows: imidazole≈4-methyl-imidazole>2-methyl-imidazole>histidine. The steric effect of the organic ligands affects the reaction equilibrium. At the same time, new six-coordinated peroxovanadate species [OV(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>L]<sup>-</sup> (L= imidazole-like ligands) were formed due to the competitive coordination between 2-(2'-pyridyl)-imidazole and the imidazole-like ligands. When the ligand was 4-methyl-imidazole or histidine, a pair of isomers was formed.

**Key Words:** Diperoxovanadate complex; Imidazole-like ligands; Interactions; NMR

Received: May 8, 2007; Revised: July 24, 2007; Published on Web: October 6, 2007.

\*Corresponding author. Email: yipinggui@sohu.com, chenz@jingxian.xmu.edu.cn; Tel: +86732-8290187; Fax: +86732-8290509.

国家自然科学基金(20772027)、973 子课题(2003CB716005)、湖南省自然科学基金(06JJ30004)、中国博士后科学基金(20070410805)、湖南省教育厅青年项目(06B028)、卫生部(福建省)卫生教育联合攻关计划(3502220051027)、厦门市重大疾病攻关研究基金(Wkj2005-2-019)、固体表面物理化学国家重点实验室开放基金和湖南科技大学博士基金(E55107)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

钒元素的化学性质较复杂,具有生物效应多样性.如 Cantley 等<sup>[1]</sup>发现钒酸根对三磷酸腺苷(ATP)酶的抑制作用, Dubyak 等<sup>[2]</sup>报道了钒酸盐具有类胰岛素的作用.此外,钒还是海藻中卤素过氧化酶和细菌中固氮酶的活性中心或辅基的必需组分.对钒化合物生物效应的基础研究和应用研究日益受到关注,目前人们已逐渐认识到钒是组织细胞生长存活所必需的微量元素之一<sup>[3,4]</sup>,对多种疾病如肿瘤<sup>[5]</sup>、糖尿病<sup>[6]</sup>等均有治疗效果.因此,钒化合物及其相关的钒化学已成为化学和生命科学领域的研究重点和热点之一<sup>[1-6]</sup>.例如, Thompson 等<sup>[7]</sup>合成了+3、+4 和+5 价含钒化合物并研究它们的类胰岛素活性; Posner 等<sup>[8]</sup>研究了含不同有机配体的过氧钒化合物对蛋白酪氨酸磷酸酶活性的抑制,进而评价它们的类胰岛素活性; Crans 等<sup>[9]</sup>研究过氧钒的配位方式及其所处的环境对其生理活性的影响.因此,对过氧钒物种与有机配体间的相互作用及其相关的配位化学研究成为揭示其生物活性的重要基础.

Pettersson 等<sup>[10]</sup>采用  $^{51}\text{V}$  NMR 结合电势,系统研究了过氧钒物种和咪唑或  $\alpha$ -丙组二肽相互作用体系的物种组成及分布; Conte 等<sup>[11,12]</sup>采用  $^{51}\text{V}$  NMR 和电喷雾质谱(ESI-MS)研究了组氨酸及其衍生物和过氧钒化合物的相互作用,并根据理论计算的结果,推测气相中过氧物种的结构.本课题组<sup>[13-20]</sup>先前也联合使用多种谱学方法,如 NMR 和 ESI-MS,结合理论计算研究了过氧钒化合物与不同有机配体的相互作用和配位方式.作为该方面工作的深入和扩展,本文利用多核( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{51}\text{V}$ )、扩散排序谱(diffusion ordered spectroscopy, DOSY)、变温 NMR 等谱学方法,在模拟生理条件( $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 溶液)下,侧重研究双过氧钒配合物  $\text{NH}_4[\text{OV}(\text{O}_2)_2\{2-(2'\text{-Py})\text{-Imi}\}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [简称为 bpV(Imi-Py)]与咪唑类配体(咪唑、2-甲基-咪唑、4-甲基-咪唑和组氨酸,分别缩写为 Imi、2-Me-Imi、4-Me-Imi 和 His)的相互作用、物种的配位方式以及新物种的溶液结构,考察咪唑环上不同取代基团对反应平衡的影响,揭示相互作用的规律和机制.

## 1 实验部分

主要仪器为 Varian Unity\* 500 MHz 超导核磁共振仪. NMR 实验的主要测试条件为,温度  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 重水( $\text{D}_2\text{O}$ )溶液作溶剂,  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 谱以 4,4-二甲基-4-硅代戊磺酸钠(DSS)为内标,

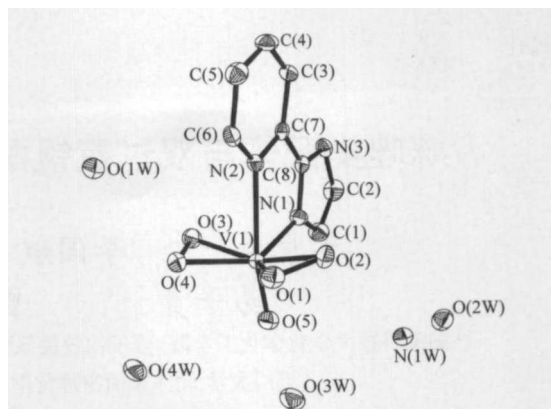


图 1 bpV(Imi-Py)的分子结构与原子编号示意图  
Fig.1 Molecular structure and numbering of bpV(Imi-Py)

bpV(Imi-Py):  $\text{NH}_4[\text{OV}(\text{O}_2)_2\{2-(2'\text{-Pyridine})\text{-Imidazole}\}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$^{51}\text{V}$  NMR 谱以  $\text{VOCl}_3$  为外标.  $^1\text{H}$  NMR 谱的主要测试参数为,脉冲重复时间  $4.0\text{ s}$ ,脉冲宽度  $5.0\text{ }\mu\text{s}$ ,采样时间  $2.0\text{ s}$ ,谱宽  $10\text{ kHz}$ .  $^{13}\text{C}$  NMR 谱的主要测试参数为,脉冲重复时间  $2.0\text{ s}$ ,脉冲宽度  $4.0\text{ }\mu\text{s}$ ,采样时间  $0.7\text{ s}$ ,谱宽  $50\text{ kHz}$ ,累加  $5000$  次,谱图采用  $2\text{ Hz}$  展宽因子处理,傅立叶变换点数为  $128000$ .  $^{51}\text{V}$  NMR 谱的主要测试参数为,脉冲宽度  $5.0\text{ }\mu\text{s}$ ,谱宽  $100\text{ kHz}$ ,采样时间  $0.5\text{ s}$ ,脉冲重复时间  $1.0\text{ s}$ ,累加  $128$  次,傅立叶变换点数  $128000$ ,谱图采用  $10\text{ Hz}$  展宽因子处理.二维扩散排序谱(DOSY)采用的脉冲序列为 DGCSTESL<sup>[21]</sup>,脉冲重复时间  $4\text{ s}$ ,采样时间  $1.2\text{ s}$ ,梯度场脉冲持续时间  $\sigma=2\text{ ms}$ ,最大梯度场强度  $30\text{ G}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,扩散延迟时间  $\Delta=400\text{ ms}$ ,脉冲间隔  $\tau=3.3\text{ ms}$ .每次实验采用  $12$  组不同的梯度场强度.

$\text{NH}_4\text{VO}_3$ 、氨水、乙二醛、咪唑、组氨酸和  $30\%$   $\text{H}_2\text{O}_2$  等均为国产分析纯试剂,2-甲基-咪唑、4-甲基-咪唑和 2-甲醛吡啶为阿法埃莎(天津)化学有限公司产品,所有试剂未经进一步纯化.2-(2'-吡啶)-吡啶(简称为 Imi-Py)及 bpV(Imi-Py)按文献<sup>[15]</sup>方法合成. bpV(Imi-Py)的分子结构如图 1 所示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 bpV(Imi-Py)与咪唑类配体相互作用体系的 $^{51}\text{V}$ NMR

图 2(a)为 bpV(Imi-Py)的  $^{51}\text{V}$  NMR 谱.可以看出,在  $\delta$  为  $-700$ 、 $-784$  附近分别产生一小一大的谱峰,归属于物种  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}']$  ( $\text{L}'$  为  $\text{D}_2\text{O}$  或  $\text{HOD}$ ) 和  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Imi-Py})]$ <sup>[15,22]</sup>.随着 Imi 的不断加入,  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{L}')]$  对应的谱峰逐渐消失,  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Imi-Py})]$  对应

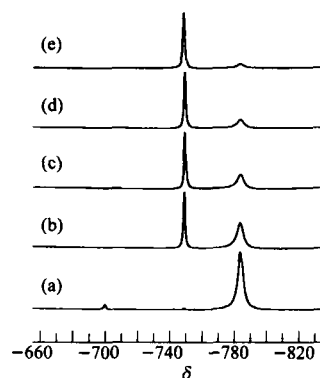


图2 bpV(Imi-Py)与 Imi 相互作用的  $^{51}\text{V}$  NMR 谱  
Fig.2  $^{51}\text{V}$  NMR spectra of the interaction systems between bpV(Imi-Py) and Imi

$c(\text{bpV}(\text{Imi-Py}))=0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (a)–(e) corresponding to the molar ratios of Imi/bpV(Imi-Py)=0, 1, 2, 3, and 6, respectively.

的谱峰相对面积亦不断削弱,相应地在  $\delta$  为-749(归属为过氧物种  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Imi})]^-$ )附近出现新的谱峰,且谱峰不断增强,见图 2(b–e)。然而,即使 Imi 与 bpV(Imi-Py)的摩尔比达到 6,  $\delta$  为-784 附近的谱峰仍然存在,说明此时物种  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Imi-Py})]^-$  并不能完全被取代;根据  $\delta$  为-749 和-784 处谱峰的相对面积,可计算出此时  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Imi-Py})]^-$  在体系中的摩尔分数约为 16%。

图 3 为 bpV(Imi-Py)与咪唑类配体相互作用的  $^{51}\text{V}$  NMR 谱,可以看出, bpV(Imi-Py) ( $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 中按 1:1 摩尔比加入 2-Me-Imi、4-Me-Imi 和 His 时,分别在  $\delta=-746$ (2-Me-Imi)、 $\delta=-747$  和  $\delta=-753$ (4-Me-Imi)、 $\delta=-738$  和  $\delta=-748$ (His)位置出现新的谱峰。由图 3(d)和图 3(e)可知,当配体为 4-Me-Imi 和 His 时,生成的是一对异构体,结构如图 4 所示,异构体 A

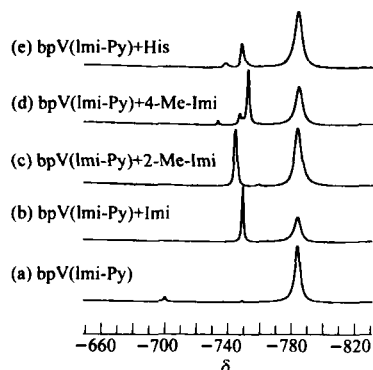


图3 bpV(Imi-Py)与咪唑类配体相互作用的  $^{51}\text{V}$  NMR 谱  
Fig.3  $^{51}\text{V}$  NMR spectra of the interaction systems between bpV(Imi-Py) and imidazole-like ligands  
 $c(\text{bpV}(\text{Imi-Py}))=0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; the molar ratio between bpV(Imi-Py) and imidazole-like ligands is 1:1 in solution.

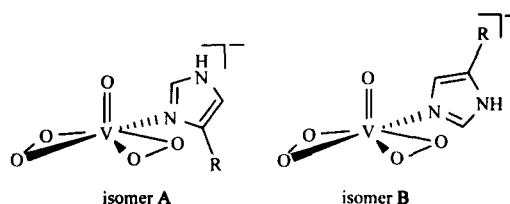


图4 4位取代咪唑的两种配位方式  
Fig.4 Two coordinated ways of 4-substituted imidazole

The R means the substituted groups.

与 B 比例分别为 1:6 和 1:7 (结构确证见 2.2 节)。此外,在 bpV(Imi-Py)和 2-Me-Imi 相互作用体系中,在  $\delta$  为-758 附近还观察到一个谱峰,归属于过氧钒的二聚体  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2]_2^{2-}$ <sup>[14]</sup>;而在 bpV(Imi-Py)和 4-Me-Imi 相互作用体系中,在  $\delta=-732$  附近也观察到一个谱峰,归属于三过氧物种  $[\text{V}(\text{O}_2)_3]^{-14}。根据各体系相互作用前后各谱峰的变化情况,可以观察到咪唑类配体与 bpV(Imi-Py)相互作用的强弱顺序为:咪唑  $\approx$  4-甲基-咪唑  $>$  2-甲基-咪唑  $>$  组氨酸,这可能与咪唑环上的取代基团位置和大小有关(见 2.4 节)。$

为探讨温度对生成过氧钒物种的影响,变温  $^{51}\text{V}$  NMR 技术也应用于相互作用体系的研究。图 5 为 bpV(Imi-Py) ( $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和 4-Me-Imi 以 1:2 摩尔比混合后在 20–60  $^{\circ}\text{C}$  范围内的  $^{51}\text{V}$  NMR 谱。从图可以看到, (1) 随着温度的升高,所有物种的化学位移都朝着低场方向移动,不同物种移动的速度不尽相同,每升高 10  $^{\circ}\text{C}$  物种  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Imi-Py})]^-$  的化学位移大约移动 3.2,而新生的异构体 A 或 B 约移动 2.4; (2) 随着温度的升高,物种  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Imi-Py})]^-$  相对量逐渐减少,而新生成的过氧物种的量却随着温度升

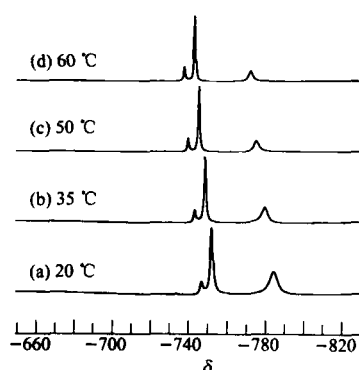


图5 bpV(Imi-Py)与 4-Me-Imi 以 1:2 摩尔比混合后在不同温度下的  $^{51}\text{V}$  NMR 谱  
Fig.5  $^{51}\text{V}$  NMR spectra of the interaction system between bpV(Imi-Py) and 4-Me-Imi with 1:2 molar ratio at different temperatures  
 $c(\text{bpV}(\text{Imi-Py}))=0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

表 1 bpV(Imi-Py)与咪唑类配体相互作用体系的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 数据  
Table 1  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectral data of the interaction systems of bpV(Imi-Py) and imidazole-like ligands

System	Species	Chemical shift	
		$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
bpV(Imi-Py)+Imi <sup>a</sup>	$[\text{OV}(\text{O}_2)_x(\text{Imi-Py})]^-$	7.06(m, 1H, Py-H), 7.23(s, 1H, Imi-H), 7.41(d, $J=7.8$ Hz, 1H, Py-H), 7.56–7.60(m, 2H, Imi-H, Py-H), 7.89(s, 1H, Py-H)	149.0, 147.6, 145.2, 141.1, 132.9, 126.9, 123.2, 121.1
	Imi-Py	7.04(s, 2H, Imi-H), 7.19(m, 1H, Py-H), 7.63–7.69(m, 2H, Py-H), 8.30(d, $J=4.5$ Hz, 1H, Py-H)	151.5, 149.5, 148.0, 140.7, 126.5, 126.4, 122.9
	$[\text{OV}(\text{O}_2)_x(\text{Imi})]^-$	7.21(s, 1H, Imi-H), 7.33(s, 1H, Imi-H), 8.13(s, 1H, Imi-H)	139.4, 129.1, 120.7
	Imi	7.00(s, 2H, Imi-H), 7.70(s, 1H, Imi-H)	138.3, 124.0
bpV(Imi-Py)+2-Me-Imi <sup>a</sup>	$[\text{OV}(\text{O}_2)_x(\text{Imi-Py})]^-$	7.06(m, 1H, Py-H), 7.22(s, 1H, Imi-H), 7.41(d, $J=7.8$ Hz, 1H, Py-H), 7.55–7.61(m, 2H, Imi-H, Py-H), 7.89(s, 1H, Py-H)	148.9, 147.9, 145.5, 141.1, 133.0, 126.8, 123.6, 121.1
	Imi-Py	7.04(s, 2H, Imi-H), 7.19(m, 1H, Py-H), 7.65–7.72(m, 2H, Py-H), 8.31(d, $J=4.5$ Hz, 1H, Py-H)	151.6, 149.5, 148.0, 140.7, 126.8, 126.5, 122.9
	$[\text{OV}(\text{O}_2)_x(2\text{-Me-Imi})]^-$	2.45(s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 6.90(s, 1H, Imi-H), 6.97(s, 1H, Imi-H)	149.6, 128.8, 119.2, 15.4
	2-Me-Imi	2.22(s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 6.84(s, 2H, Imi-H)	147.9, 123.1, 14.5
bpV(Imi-Py)+4-Me-Imi <sup>b</sup>	$[\text{OV}(\text{O}_2)_x(\text{Imi-Py})]^-$	6.98(m, 1H, Py-H), 7.17(s, 1H, Imi-H), 7.36(d, $J=7.8$ Hz, 1H, Py-H), 7.49–7.54(m, 1H, Py-H), 7.55(s, 1H, Imi-H), 7.85(s, 1H, Py-H)	148.9, 147.8, 145.4, 141.0, 132.9, 126.3, 123.5, 121.0
	Imi-Py	6.96(s, 2H, Imi-H), 7.07(m, 1H, Py-H), 7.54–7.60(m, 2H, Py-H), 8.20(d, $J=4.5$ Hz, 1H, Py-H)	151.4, 149.3, 147.8, 140.5, 126.7, 126.3, 122.7
	$[\text{OV}(\text{O}_2)_x(4\text{-Me-Imi})]^-$ (isomer A)	2.16(s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 6.80(s, 1H, Imi-H), 7.74(s, 1H, Imi-H)	138.9, 138.7, 117.5, 14.3
	$[\text{OV}(\text{O}_2)_x(4\text{-Me-Imi})]^-$ (isomer B)	2.02(s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 6.92(s, 1H, Imi-H), 7.87(s, 1H, Imi-H)	138.4, 131.0, 125.8, 11.4
	4-Me-Imi	1.95(s, 3H, $\text{CH}_3$ ), 6.57(s, 1H, Imi-H), 7.48(s, 1H, Imi-H)	137.3, 119.7, 134.5, 12.8
bpV(Imi-Py)+His <sup>b</sup>	$[\text{OV}(\text{O}_2)_x(\text{Imi-Py})]^-$	7.02(m, 1H, Py-H), 7.18(s, 1H, Imi-H), 7.36(d, $J=7.8$ Hz, 1H, Py-H), 7.55–7.57(m, 2H, Imi-H, Py-H), 7.85(s, 1H, Py-H)	148.9, 147.4, 145.1, 141.1, 132.9, 126.9, 123.1, 121.1
	Imi-Py	6.99(s, 2H, Imi-H), 7.14(m, 1H, Py-H), 7.57–7.66(m, 2H, Py-H), 8.25(d, $J=4.5$ Hz, 1H, Py-H)	151.5, 149.3, 147.9, 140.6, 126.5, 126.4, 126.5, 122.8
	$[\text{OV}(\text{O}_2)_x(\text{His})]^-$ (isomer A)	3.17(m, 1H, $\text{CH}_2$ ), 3.41(dd, $J=15.69, 5.08$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 3.94(dd, 1H, $J=7.85, 5.08$ Hz, CH), 7.09(s, 1H, Imi-H), 7.82(s, 1H, Imi-H)	176.6, 140.0, 136.6, 120.0, 57.2, 30.7
	$[\text{OV}(\text{O}_2)_x(\text{His})]^-$ (isomer B)	3.07(m, 1H, $\text{CH}_2$ ), 3.17(m, 1H, $\text{CH}_2$ ), 3.81(m, 1H, CH), 7.18(s, 1H, Imi-H), 8.04(s, 1H, Imi-H)	176.2, 140.2, 128.8, 128.2, 56.5, 28.8
	His	2.90(dd, $J=15.38, 8.00$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 3.01(dd, $J=15.38, 4.69$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 3.79(dd, $J=8.00, 4.69$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 6.82(s, 1H, CH), 7.53(s, 1H, CH)	176.6, 138.8, 134.6, 119.0, 57.3, 30.8

<sup>a</sup> The molar ratio between bpV(Imi-Py) and Imi or 2-Me-Imi is 1:1. <sup>b</sup> The molar ratio between bpV(Imi-Py) and 4-Me-Imi or His is 1:2.

高而增多, 这可能是因为温度升高时中心金属与Imi-Py的配位作用逐渐被削弱, 过量的 4-Me-Imi 进而逐渐转化为物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_x(4\text{-Me-Imi})]^-$ (异构体A与B),  $[\text{OV}(\text{O}_2)_x(\text{Imi-Py})]^-$ 在体系中占有的比例由20℃时的43%下降为60℃时的23%; 但异构体A与B的比例却由20℃时的1:6变为1:4; (3) 温度降低时各谱峰化学位移和相对面积的变化趋势与升温时恰好相反, 而且同一温度下各谱峰相对面积和化学位移相同。

## 2.2 bpV(Imi-Py)与咪唑类配体相互作用体系的 $^1\text{H}$ NMR 和 $^{13}\text{C}$ NMR

根据相互作用前后体系NMR谱( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ )变化情况, 结合先前的工作<sup>[5]</sup>, 表1列出了bpV(Imi-Py)与咪唑类配体相互作用体系中各物种的化学位移。从表1中可以看出, 不同体系中配位的 Imi-Py, 其化学位移相差甚小; 而对于不同体系中游离的 Imi-Py, 化学位移也相近。当配体为 Imi(或 2-Me-Imi)时, 体系

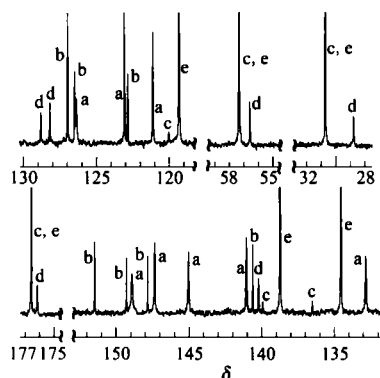


图6 bpV(Imi-Py)与 His 相互作用体系的  $^{13}\text{C}$  谱  
Fig.6  $^{13}\text{C}$  spectra of the interaction system of bpV(Imi-Py) and His

$c(\text{bpV}(\text{Imi-Py}))=0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; bpV(Imi-Py) and His with 1:2 molar ratio in solution; (a) coordinated Imi-Py; (b) free Imi-Py; (c) coordinated His (isomer A); (d) coordinated His (isomer B); (e) free His

中存在4组 $^1\text{H}$ 或 $^{13}\text{C}$  NMR谱峰,其中两组来自配位和游离的Imi-Py,另外两组来自配位和游离的Imi(或2-Me-Imi);而当配体为 His 或 4-Me-Imi 时,由于它们在水溶液中存在互变异构,有两种配位方式(对应于异构体 A 和 B),因此体系中有5组 $^1\text{H}$ 或NMR $^{13}\text{C}$  NMR谱峰,此时要加大它们在体系中的摩尔比,以便较好地观察异构体A和B的谱峰。图6是bpV(Imi-Py)与His相互作用体系的 $^{13}\text{C}$  NMR谱,从图中可观察到,  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{His})]^-$ (异构体 A)的信号强度相当弱。由于咪唑类配体不具有螯合能力,同时结合我们先前<sup>[14]</sup>及 Conte 等<sup>[12]</sup>的研究结果,可推断新生成的过氧物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ (L 为咪唑类配体)配位数为6。

### 2.3 bpV(Imi-Py)与 2-Me-Imi 相互作用体系的 DOSY 谱

由于有机配体与中心金属配位前后分子的大小和结构都有明显差别,因此可采用二维扩散排序谱对相互作用体系进行研究。以 bpV(Imi-Py)与 2-Me-Imi 相互作用体系(以 1:2 的摩尔比混合)为例,对体系中各组分依据自扩散系数( $D$ )的不同进行“虚”分离,结果见图 7 所示。从图 7 中可明显观察到,同一分子不同基团的自扩散系数基本相同,故沿着纵坐标方向体系的 $^1\text{H}$  NMR 信号被“虚”分离为 5 种组分: (a) 组分的自扩散系数最大,为  $47.3\times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , 属于分子量最小的溶剂(HOD); (b)、(c)组分的自扩散系数较大,分别为  $21.1\times 10^{-10}$  和  $15.3\times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , 属于游离的和配位的 2-Me-Imi; (d)、(e)组分的自扩散系数较小,分别为  $13.2\times 10^{-10}$  和  $10.6\times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , 属于 Imi-Py 和  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Imi-Py})]^-$ 。从图 7 还可以观

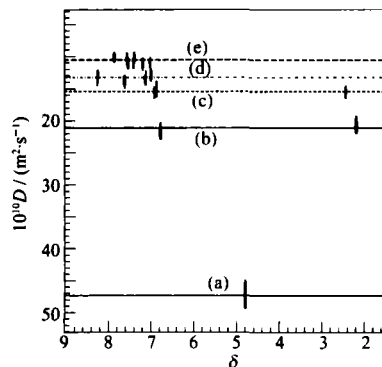


图7 bpV(Imi-Py)与2-Me-Imi相互作用体系的DOSY谱  
Fig.7 DOSY spectrum of the interaction system of bpV(Imi-Py) and 2-Me-Imi

(a) solvent, (b) free 2-Me-Imi, (c) coordinated 2-Me-Imi, (d) free Imi-Py, (e) coordinated Imi-Py;  $c(\text{bpV}(\text{Imi-Py}))=0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; bpV(Imi-Py) and 2-Me-Imi with 1:2 molar ratio in solution

察到,对于溶剂、配体 2-Me-Imi 和 Imi-Py 以及物种  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Imi-Py})]^-$  和  $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(2\text{-Me-Imi})]^-$ , 自扩散系数明显与分子的大小、结构等因素密切相关,如溶剂、2-Me-Imi 和 Imi-Py 的自扩散系数随分子量的增加而递减;而配体配位后的自扩散系数明显比配位前要大。因此, DOSY 作为一种新的谱学技术,可以用来辅助常规 $^1\text{H}$  NMR 分析,归属相互作用体系各物种的谱峰,具有简捷、直观等优点。

### 2.4 bpV(Imi-Py)与咪唑类配体相互作用的可能模式

结合先前的研究<sup>[15-18]</sup>和 Conte 等<sup>[12]</sup>的研究结果,以及 bpV(Imi-Py)与咪唑类配体相互作用体系的 NMR 谱,体系最可能的相互作用模式如图 8 所示。其中主要过程为, (1) 咪唑类配体从过氧物种 bpV(Imi-Py)端氧的对位进攻中心金属原子钒,形成一个过渡态 TS1,此时原先的配体 Imi-Py 与中心金属钒只有一个配位点,伴随着 Imi-Py 的离去,经重排转化为 6 配位的目标产物 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ (L 为咪唑类配体),此对应于路径(a)-(b); (2) 对物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$ 和 Imi-Py,也可经历相似的历程,形成 TS2,最后转化为物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2(\text{Imi-Py})]^-$ ,此对应于路径(c)-(d)。由图8可知,当咪唑环上2位有取代基团时,使得 TS1 和产物显得“拥挤”而不利于过渡态和产物的形成,因此就反应活性而言,  $\text{Imi} > 2\text{-Me-Imi}$ 。类似地,由于 4-Me-Imi 有两种配位方式,倾向于以异构体 B 的方式配位,因此它的反应活性与 Imi 相差不多。当配体为 His 时,虽然它的配位方式也和 4-Me-Imi 相同,但由于 His 本身比 4-Me-Imi 具有更大的体积和分子量,

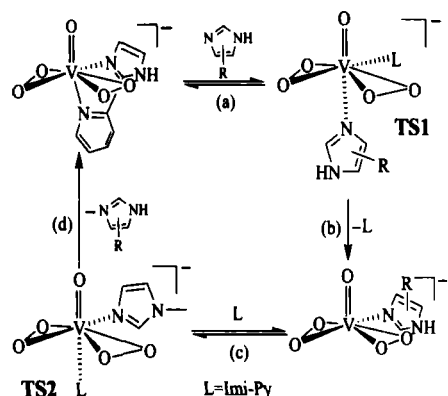


图8 bpV(Imi-Py)与咪唑类配体相互作用的可能模式  
Fig.8 The possible interaction modes between bpV(Imi-Py) and imidazole-like ligands

分子量大意味着His与bpV(Imi-Py)形成有效碰撞需要更高的能垒,而His体积大说明其与bpV(Imi-Py)形成有效碰撞的几率降低,这些因素总的作用结果导致His的反应活性大为降低。因此,咪唑类配体与bpV(Imi-Py)相互作用的顺序为:咪唑 $\approx$ 4-甲基-咪唑 $>$ 2-甲基-咪唑 $>$ 组氨酸。

### 3 结论

本文在模拟生理条件( $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl溶液)下利用多核、多维以及变温NMR技术,研究bpV(Imi-Py)与咪唑类配体的相互作用。实验结果表明, bpV(Imi-Py)与咪唑类配体相互作用从强到弱的顺序为咪唑 $\approx$ 4-甲基-咪唑 $>$ 2-甲基-咪唑 $>$ 组氨酸。咪唑环上取代基团空间位阻对反应平衡产生较大影响,竞争配位的结果导致生成6配位的过氧钒物种 $[\text{OV}(\text{O}_2)_2\text{L}]^-$  (L为咪唑类配体),当配体为4-甲基-咪唑和组氨酸时,生成的则是一对异构体。利用多种谱学方法特别是NMR新技术扩散排序谱(DOSY),有助于揭示此类相互作用体系的反应过程和配位方式。

### References

- 1 Cantley, Jr. L. C.; Resh, M. D.; Guidotti, G. *Nature*, **1978**, *272*: 552
- 2 Dubyak, G. R.; Kleinzeller A. *J. Biol. Chem.*, **1980**, *255*: 5306
- 3 Thompson, K. H.; Orvig, C. *Science*, **2003**, *300*: 936
- 4 Crans, D. C.; Smee, J. J.; Gaidamauskas, E.; Yang, L. Q. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*: 849
- 5 Yang, X. G.; Yang, X. D.; Wang, K. *Prog. Chem.*, **2002**, *14*: 279 [杨晓改, 杨晓达, 王 夔. 化学进展, **2002**, *14*: 279]
- 6 Yang, P.; Han, G. Y. *Chemistry*, **2001**, (9): 553 [杨 频, 韩广业. 化学通报, **2001**, (9): 553]
- 7 Thompson, K. H.; Orvig, C. *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *219*: 1033
- 8 Posner, B. I.; Faure, R.; Burgess, J. W.; Bevan, A. P.; Lachance, D.; Zhang-Sun, G. Y.; Fantus, I. G.; Ng, J. B.; Hall, D. A.; Lum, B. S.; Shaver, A. J. *Biol. Chem.*, **1994**, *269*: 4596
- 9 Crans, D. C. *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, *80*: 123
- 10 Pettersson, L.; Andersson, I.; Gorzsas, A. *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *237*: 77
- 11 Bortolini, O.; Carraro, M.; Conte, V.; Moro, S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, (9): 1489
- 12 Conte, V.; Bortolini, O.; Carraro, M.; Moro, S. *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, *80*: 41
- 13 Cai, S. H.; Yu, X. Y.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta Part A*, **2006**, *65*: 616
- 14 Yu, X. Y.; Cai, S. H.; Xu, X.; Chen, Z. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*: 6755
- 15 Yu, X. Y.; Cai, S. H.; Chen, Z. *J. Inorg. Biochem.*, **2005**, *99*: 1945
- 16 Yu, X. Y.; Cai, S. H.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta Part A*, **2004**, *60*: 391
- 17 Yu, X. Y.; Cai, S. H.; Chen, Z.; Huang, P. Q. *Acta Chim. Sin.*, **2003**, *61*: 994 [于贤勇, 蔡淑惠, 陈 忠, 黄培强, 化学学报, **2003**, *61*: 994]
- 18 Zeng, B. R.; Yu, X. Y.; Cai, S. H.; Chen, Z.; Wan, H. L. *Acta Chim. Sin.*, **2004**, *62*: 230 [曾碧榕, 于贤勇, 蔡淑惠, 陈 忠, 万惠霖. 化学学报, **2004**, *62*: 230]
- 19 Huang, T.; Cai, S. H.; Yu, X. Y.; Chen, Z. *Spectrochim. Acta Part A*, **2006**, *64*: 255
- 20 Cai, S. H.; Yu, X. Y.; Chen, Z.; Wan, H. L. *Chin. J. Chem.*, **2003**, *21*: 746
- 21 Pelta, M. D.; Barjat, H.; Morris, G. A.; Davis, A. L.; Hammond, S. *J. Magn. Reson. Chem.*, **1998**, *36*: 706
- 22 Buhl, M.; Parrinello, M. *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*: 4487